

W 2301-01

FLAME-RETARDANT RESIN COMPOSITION**Publication number:** JP6057070**Publication date:** 1994-03-01**Inventor:** MOTAI MASAOKI; ISHIKAWA MUNEHICO; HIRATA HIROSHI; FURUYAMA KENJU**Applicant:** JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD**Classification:**

- international: C08K3/00; C08L25/08; C08L51/04; C08L55/00;
C08L55/02; C08L67/00; C08L67/02; C08L71/00;
C08L71/12; C08L73/00; C08L77/00; C08K3/00;
C08L25/00; C08L51/00; C08L55/00; C08L67/00;
C08L71/00; C08L73/00; C08L77/00; (IPC1-7):
C08L25/08; C08K3/00; C08L25/08; C08L51/04;
C08L55/02; C08L67/02; C08L71/12; C08L77/00

- european:**Application number:** JP19920213826 19920811**Priority number(s):** JP19920213826 19920811[Report a data error here](#)**Abstract of JP6057070**

PURPOSE:To provide the flame-retardant resin composition excellent in fracture strength, moldability, coating properties, chemical resistance and flame retardancy and capable of injection molding without generating a large amount of a gas. **CONSTITUTION:**This is a flame-retardant resin composition containing (A) 5 to 88wt.% styrene-based resin synthesized by polymerizing an aromatic vinyl compound or an aromatic vinyl compound and another vinyl monomer copolymerizable with the aromatic vinyl compound in the presence of a rubbery polymer or without using it, (B) 10 to 65wt.% polyamide and/or thermoplastic polyester, (C) 2 to 30wt.% halogenated polyphenylene ether and (D) 0 to 60wt.% inorganic filler.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-57070

(43) 公開日 平成6年(1994)3月1日

| (51) Int. Cl. ⁵ | 識別記号 | 庁内整理番号 | FI | 技術表示箇所 |
|----------------------------|------|----------|----|--------|
| C 0 8 L 25/08 | LEB | 9166-4 J | | |
| | LED | 9166-4 J | | |
| | LEE | 9166-4 J | | |
| C 0 8 K 3/00 | KAA | 7242-4 J | | |
| C 0 8 L 51/04 | LKY | 7142-4 J | | |

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 10 頁) 最終頁に続く

| | | | |
|-----------|-----------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願平4-213826 | (71) 出願人 | 000004178 日本合成ゴム株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号 |
| (22) 出願日 | 平成4年(1992)8月11日 | (72) 発明者 | 馬渡 政明 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合 成ゴム株式会社内 |
| | | (72) 発明者 | 石川 宗彦 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合 成ゴム株式会社内 |
| | | (72) 発明者 | 平田 大志 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合 成ゴム株式会社内 |
| | | (74) 代理人 | 弁理士 奥山 尚男 (外2名) 最終頁に続く |

(54) 【発明の名称】 難燃樹脂組成物

(57) 【要約】

樹脂組成物を提供する。

【目的】 材料の破壊強度、成形性、塗装性、耐薬品性、難燃性および射出成形時のガス発生量の少ない難燃

【構成】

(1) (A) ゴム状重合体の存在下または非存在下に、芳香族ビニル化合物、あるいは芳香族ビニル化合物および芳香族ビニル化合物と共重合可能な他のビニル単量体を、重合してなるスチレン系樹脂 5～88重量%、

(B) ポリアミドおよび/または熱可塑性ポリエステル

10～65重量%、

(C) ハロゲン化ポリフェニレンエーテル 2～30重量%、および、

(D) 無機充填材

0～60重量%、

を含有することを特徴とする難燃樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

* * 【請求項1】

(A) ゴム質重合体の存在下または非存在下に、芳香族ビニル化合物、あるいは芳香族ビニル化合物およびこれと共重合可能な他のビニル単量体を重合してなるスチレン系樹脂

5~88重量%、

(B) ポリアミドおよび/または熱可塑性ポリエステル

10~65重量%、

(C) ハロゲン化ポリフェニレンエーテル

2~30重量%、および、

(D) 無機充填材

0~60重量%、

を含有することを特徴とする難燃樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、破壊強度、成形性、塗装性、耐薬品性および難燃性に優れ、射出成形時のガス発生量が少ない難燃樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】ABS樹脂は、成形品表面外観、耐衝撃性、塗装性および成形加工性に優れることから、弱電分野、OA機器分野、自動車分野などに広く使用されているが、耐薬品性が劣るという欠点を有している。一方、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレートで代表される熱可塑性ポリエステル、およびポリアミド6、ポリアミド6,6で代表されるポリアミドは優れた機械的強度、電気特性および耐薬品性を有することから幅広い分野で使用されているが、塗装性が劣るという欠点を有している。

【0003】両者の欠点を改良するために、ABS樹脂とポリブチレンテレフタレートとのアロイ、ABS樹脂とポリアミド6とのアロイなどが提案され上市されている。ところが、これらのアロイを弱電機器、OA機器などの特定の部品として使用する場合、通常アンダーライターズラボラトリー (Underwriters Laboratory、以下ULと略す。)社のUL-94試験法による難燃規格に合格することが要求される。ABS樹脂を難燃化するために、通常はハロゲン系難燃剤が使用されているが、これらの難燃剤をABS樹脂/ポリブチレンテレフタレートアロイ、ABS樹脂/ポリアミド6アロイなどに添加した場合、破壊強度が低くなるという欠点がある。また、これらのアロイは通常成形温度が高くなることもあって、射出成形時のガス発生量が多く、射出成形機のス※

※クリュー、金型、成形品表面などに腐食、外観不良現象などの悪影響を及ぼす場合がある。

【0004】また、ポリアミド、熱可塑性ポリエステルなどに使用されるメラミン、赤リン、臭素化ポリスチレンなどの難燃剤ではこれらのアロイを難燃化することはできない。また、できたとしても、得られたものが脆いという欠点がある。

【0005】一方、近年、最終製品の小型化・軽量化の観点から、樹脂成形品を薄肉化する傾向にある。この場合、形状剛性を高めるために、樹脂材料の弾性率を向上させることが要求され、ガラス繊維、炭素繊維などの無機充填材を充填した材料が検討されている。

【0006】しかし、無機充填材を配合した樹脂組成物は成形性が低下するため、必然的に成形温度が高くなり、ガス発生量が多くなる。また、無機充填材を配合した材料は、脆くなる傾向にある。

【0007】さらに、これらの材料に上記の如き難燃剤を添加して難燃化すると、ガス発生量がさらに多くなり、材料強度は低下する。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、無機充填材を配合した後でも、破壊強度、成形性、塗装性、耐薬品性および難燃性に優れ、射出成形時のガス発生量が少ない難燃樹脂組成物について鋭意検討した結果、ABS樹脂とポリブチレンテレフタレートアロイ、あるいはABS樹脂とポリアミド6からなる組成物に対して、特定のハロゲン系難燃剤を配合することにより、優れた性能を有する難燃樹脂組成物が得られることを見出し、かかる知見に基づき本発明に到達した。

【0009】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、

(A) ゴム質重合体の存在下または非存在下に、芳香族ビニル化合物、あるいは芳香族ビニル化合物およびこれと共重合可能な他のビニル単量体を重合してなるスチレン系樹脂

5~88重量%、

(B) ポリアミドおよび/または熱可塑性ポリエステル

10~65重量%、

(C) ハロゲン化ポリフェニレンエーテル

2~30重量%、および、

(D) 無機充填材

0~60重量%、

を含有することを特徴とする難燃樹脂組成物を提供するものである。

【0010】本発明の(A)成分は、ゴム質重合体の存在下または非存在下に、芳香族ビニル化合物、あるいは

芳香族ビニル化合物および芳香族ビニル化合物と共重合可能な他のビニル単量体を、重合してなるスチレン系樹脂である。

【0011】上記ゴム質重合体としては、ポリブタジエ

3

4

ン、スチレン-ブタジエン共重合体（スチレン含量5～60重量%が好ましい。）、スチレン-イソブレン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、エチレン- α -オレフィン共重合体、エチレン- α -オレフィン-ポリエン共重合体、アクリルゴム、シリコンゴム、ブタジエン-アクリル共重合体、ポリイソブレン、スチレン-ブタジエンブロック共重合体、スチレン-イソブレンブロック共重合体、水素化スチレン-ブタジエンブロック共重合体、水素化ブタジエン系重合体、エチレン系アイオノマーなどが挙げられる。

【0012】上記スチレン-ブタジエンブロック共重合体およびスチレン-イソブレンブロック共重合体には、AB型、ABA型、テーパー型またはラジアルテレブロック型の構造を有するものが含まれる。また、上記水素化ブタジエン系重合体には、上記のブロック共重合体の水添物のほかに、スチレン重合体とスチレン-ブタジエンランダム共重合体とのブロック共重合体の水添物、ブタジエン部分の1,2-ビニル結合が20重量%未満のブロックと1,2-ビニル結合が20重量%を超えるポリブタジエンからなるブロック重合体の水添物なども含まれる。

【0013】上記芳香族ビニル化合物としては、スチレン、 α -メチルスチレン、メチルスチレン、ビニルキシレン、モノクロルスチレン、ジクロルスチレン、モノプロムスチレン、ジプロムスチレン、p-t-ブチルスチレン、エチルスチレン、ビニルナフタレン、o-メチルスチレン、ジメチルスチレンなどが挙げられ、これらは単独でまたは2種以上組み合わせて用いることができる。これらの芳香族ビニル化合物のうち、好ましく用いられるものはスチレンである。

【0014】芳香族ビニル化合物と共重合可能な他のビニル単量体としては、以下のものがある。すなわち、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのビニルシアン化合物、マレイミド、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミドなどのマレイミド化合物、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、アミルアクリレート、ヘキシルアクリレート、オクチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレートなどのアクリル酸アルキルエステル、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレートなどのメタクリル酸アルキルエステル、3-ヒドロキシ-1-プロペン、4-ヒドロキシ-1-ブテン、シス-4-ヒドロキシ-2-ブテン、トランス-4-ヒドロキシ-2-ブテン、3-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロペン、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレートなどのヒドロキシル基含有不飽和化合物、グリシジルメタクリレート、アリルグリシジルエー

テルなどのエポキシ基含有不飽和化合物、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸などの酸無水物基含有不飽和化合物、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸などのカルボキシル基含有不飽和化合物、アクリルアミドなどのアミド基含有不飽和化合物、アクリルアミン、メタクリル酸アミノエチル、メタクリル酸アミノプロピル、アミノスチレンなどのアミノ基含有不飽和化合物、ビニルオキサゾリンなどのオキサゾリン基含有不飽和化合物などが挙げられ、これらは、単独でまたは2種以上組み合わせて使用される。

【0015】本発明の(A)成分であるスチレン系樹脂は、公知の重合法である乳化重合、溶液重合、塊状重合、懸濁重合などによって製造することができる。ゴム質重合体の存在下でスチレン系樹脂(A)を得る場合の好ましいゴム質重合体量は、重合方法によって異なるが、乳化重合の場合は5～70重量%が、また溶液、塊状および懸濁重合の場合は5～40重量%が、耐衝撃性の面から好ましい。またグラフト率は、10～200重量%の範囲で適宜変化させることが好ましい。

【0016】本発明の樹脂組成物に使用する(A)成分は、ゴム質重合体の存在下に重合したスチレン系樹脂でもよく、またゴム質重合体の非存在下に重合したスチレン系樹脂でもよく、またこれらを組み合わせたものでもよい。しかし、樹脂組成物の破壊強度の面からは、本発明の難燃樹脂組成物中にゴム質重合体を存在させたものが好ましく、その量は好ましくは1～30重量%である。

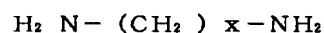
【0017】(A)成分の樹脂質重合体構成成分(ゴム質重合体を除いた部分)は芳香族ビニル化合物、または芳香族ビニル化合物と共重合可能な他のビニル単量体との重合体であるが、共重合可能な他のビニル単量体量は、70重量%以下が好ましい。

【0018】特に好ましい(A)成分としては、(ゴム質重合体)-スチレン-アクリロニトリル共重合体、(ゴム質重合体)-スチレン-メチルメタアクリレート共重合体、および(ゴム質重合体)-スチレン-アクリロニトリル-メチルアクリレート共重合体が挙げられる。

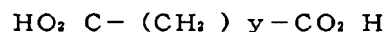
【0019】本発明の難燃樹脂組成物における(A)成分の使用量は、5～88重量%、好ましくは5～70重量%、さらに好ましくは10～60重量%、特に好ましくは10～50重量%であり、その使用量が5重量%未満では、塗装性が劣り、88重量%を越えると耐薬品性および材料の破壊強度が低くなる。

【0020】本発明の(B)成分は、ポリアミドおよび/または熱可塑性ポリエステルである。

【0021】上記ポリアミドとしては、通常、下記式：



(式中、xは4～12の整数である。)で表わされる線状ジアミンと、下記式：



(式中、 y は2～12の整数である。)で表わされる線状カルボン酸との縮合によって製造されたものや、ラクタムの開環重合によって製造されたものなどが使用できる。

【0022】これらのポリアミドの好ましい例としては、ナイロン6、6、ナイロン6、9、ナイロン6、10、ナイロン6、12、ナイロン6、ナイロン12、ナイロン11、ナイロン4、6などがある。また、ナイロン6/6、6、ナイロン6/6、10、ナイロン6/12、ナイロン6/6、12、ナイロン6/6、6/6、10、ナイロン6/6、6/12などの共重合ポリアミド類も使用される。さらに、ナイロン6/6、T、(T;テレフタル酸成分)、テレフタル酸、イソフタル酸のような芳香族ジカルボン酸とメタキシレンジアミン、あるいは脂環族ジアミンから得られる半芳香族ポリアミド類、メタキシレンジアミンと上記線状カルボン酸から得られるポリアミド類、ポリエステルアミド、ポリエーテルアミドおよびポリエステルエーテルアミドなどを用いることもできる。なお、ポリアミドは単独で用いてもよく、また2種以上併用することもできる。上記ポリエーテルアミドおよびポリエステルエーテルアミドに使用されるポリエーテル成分としてポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどがある。

【0023】上記熱可塑性ポリエステルとしては、芳香族ジカルボン酸、またはそのエステルもしくはエステル形成誘導体と、ジオールとを公知の方法により縮合させて得られたものなどが挙げられる。上記芳香族ジカルボン酸の例としては、ナフタレン-2、6-ジカルボン酸などのナフタレンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタ

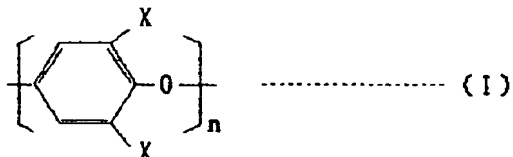
*タル酸、*p*-ヒドロキシ安息香酸、アジピン酸、セバシン酸などが挙げられ、これらのエステル形成誘導体も熱可塑性ポリエステルとして用いることができる。上記ジオールの例としては、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオールなどの2～6個の炭素原子を有するポリメチレングリコール、または1,4-シクロヘキサンジオール、ビスフェノールAおよびこれらのエステル形成誘導体が挙げられる。

【0024】このようにして得られる熱可塑性ポリエステルの具体例としては、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリブチレンテレフタレート(PBT)、ビスフェノールAイソフタレートなどが挙げられ、なかでもPBTが好ましい。かかる熱可塑性ポリエステルとしては、*o*-クロロフェノール溶媒中における25℃での極限粘度($[\eta]$ 25℃*o*-クロロフェノール 単位dl/g)が、0.4～2.0のものが好ましく、さらに好ましくは0.6～1.5のものである。また上記ポリエステルブロックとポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどとのブロック共重合体も上記熱可塑性ポリエステルとして使用することができる。

【0025】本発明の難燃樹脂組成物における(B)成分の使用量は10～65重量%、好ましくは20～60重量%、さらに好ましくは25～55重量%であり、その使用量が10重量%未満では耐薬品性および材料の破壊強度が劣り、65重量%を越えると塗装性が劣る。

【0026】本発明の(C)成分は、ハロゲン化ポリフェニレンエーテルであり、好ましくは、下記一般式：

【化1】



(式中、Xは塩素または臭素であり、nはくり返し数)

で表わされるものであり、分子量としては1,000～20,000のものが好適に使用される。上記一般式において、Xとして好ましいのは臭素であり、Xの少なくとも90%以上が臭素であるものが好ましい。本発明の(C)成分は、例えば、2,3,6-トリプロモフェノールまたはそのフェノラートを縮合重合して製造することができる。

【0027】上記(C)成分の使用量は、2～30重量%、好ましくは5～30重量%、さらに好ましくは7～25重量%であり、その使用量が、2重量%未満では難燃化に効果がなく、30重量%を越えると材料の破壊強度、成形性、塗装性および耐薬品性が劣る。

【0028】本発明の(D)成分である無機充填材とし

ては、ガラス繊維、炭素繊維、金属繊維、ガラスビーズ、ワラストナイト、ロックフィラー、ゼオライト、炭酸カルシウム、タルク、マイカ、ガラスフレーク、カオリン、硫酸バリウム、黒鉛、二硫化モリブデン、酸化マグネシウム、酸化亜鉛ウィスカー、チタン酸カリウムウィスカー、ガラスバルーンなどの充填材が挙げられ、これらは単独でまたは組み合わせて用いることができる。本発明の難燃樹脂組成物の弾性率を向上させるためには、(D)成分としてガラス繊維または炭素繊維を用いることが好ましい。ガラス繊維および炭素繊維の形状としては、6～60 μ mの繊維径と30 μ m以上の繊維長を有するものが好ましい。

【0029】本発明の難燃樹脂組成物は、(D)成分を

配合することにより、破壊強度に優れたものを得ることができる。しかし、(D)成分の使用量が、60重量%を越えると、破壊強度および成形性が低下する。(D)成分の効果をより発揮させるための好ましい使用量は2~60重量%、さらに好ましくは2~40重量%、特に好ましくは5~40重量%である。

【0030】本発明の難燃樹脂組成物においては、各種成分の相溶性、特に(A)成分と(B)成分の相溶性を向上するために、相溶化剤を用いて破壊強度をさらに向上させることができる。相溶化剤としては、各種官能基(例えばカルボキシル基、ヒドロキシル基、エポキシ基、酸無水物基、アミノ基、オキサゾリン基など)を含有する不飽和化合物を0.1~30重量%共重合した(A)成分が好適に使用される。これらの不飽和化合物の具体例としては、3-ヒドロキシ-1-プロペン、4-ヒドロキシ-1-ブテン、シス-4-ヒドロキシ-2-ブテン、トランス-4-ヒドロキシ-2-ブテン、3-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロペン、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレートなどのヒドロキシル基含有不飽和化合物、グリシジルメタクリレート、アリルグリシジルエーテルなどのエポキシ基含有不飽和化合物、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸などの酸無水物基含有不飽和化合物、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸などのカルボキシル基含有不飽和化合物、アクリルアミドなどのアミド基含有不飽和化合物、アクリルアミン、メタクリル酸アミノエチル、メタクリル酸アミノプロピル、アミノステレンなどのアミノ基含有不飽和化合物、ビニルオキサゾリンなどのオキサゾリン基含有不飽和化合物などが挙げられる。

【0031】さらに、相溶化剤としては、エチレン、プロピレンなどのオレフィンとエポキシ基含有不飽和化合物(例えば、グリシジルメタクリレート、アリルグリシジルエーテル)、酸無水物基含有不飽和化合物、カルボキシル基含有不飽和化合物(例えば、無水マレイン酸、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸)から選ばれた少なくとも1種の不飽和化合物との共重合体に前記ステレン系樹脂または前記(メタ)アクリル酸アルキルエステルがグラフトした多相構造体を使用することもできる。これらの相溶化剤の使用量は、特に限定されないが、本発明の難燃樹脂組成物中0.1~30重量%程度が好ましい。本発明の目的を達成するために特に好ましい相溶化剤は、上記多相構造体である。また、(B)成分がポリアミドである場合には、相溶化剤としてカルボキシル基含有不飽和物またはヒドロキシル基含有不飽和化合物を共重合した(A)成分を好ましく用いることができる。

【0032】本発明の難燃組成物には、公知の熱安定剤、酸化防止剤(フェノール系、リン系、イオウ系)、難燃助剤(三酸化アンチモン、四酸化アンチモン、五酸

化アンチモン、酸化鉄など)、可塑剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、着色剤、滑剤、発泡剤、造核剤、カップリング剤などの添加剤を添加することができる。

【0033】また、本発明の難燃樹脂組成物には、要求される性能に応じて他の重合体、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスルホン、ポリイミド、ポリエーテルスルホン、PPS、フッ化ビニリデン重合体、フッソ樹脂、液晶ポリマーなどを適宜ブレンドすることができる。

【0034】また、本発明の難燃性樹脂組成物は、(A)~(D)成分に、必要に応じて他の添加剤などを加えて、公知の混練装置、例えばローラー、ニーダー、バンバリーミキサー、連続ニーダー/押し出し機、単軸押し出し機などを用いて混練りすることによって得ることができる。なお、混練りに際しては、各成分を一括して混練りしてもよく、また分割して2段以上の多段混練りすることもできる。

【0035】本発明の難燃樹脂組成物は、射出成形、シート押し出し、真空成形、異形成形、スタンプバブル成形、プレス成形、発泡成形などの成形法によって、各種成形品に成形することができる。これらの成形法によって得られた各種成形品は、その優れた性質を利用して、自動車分野の各種パーツ、電気・電子関連の各種部品、OA関連のハウジングおよび各種パーツ、家電関連の各種部品、ハウジングなどとして使用することができる。

【0036】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、実施例中の部および%は、重量基準である。

【0037】組成物の物性は、下記の方法に拠って評価した。

破壊強度

(1) A法: 厚み1.6mmの平板の成形品を成形し、島津製作所製高速落錘衝撃試験機を用い、材料の破壊強度を測定する。

(2) B法: 厚み1.0mmのULレバーをインストロンで曲げ破壊試験を実施し、破壊強度を測定する。

成形性

東芝機械製射出成形機IS80Aを用い、シリンダー設定温度260℃、金型設定温度50℃、成形圧力73kg/cm²Gで、巾20mm、厚み1mmの金型内を流れる距離を測定した。

塗装性

オリジン電気製のウレタン塗料(塗料:オリジンプレートZ-NY、硬化剤:ポリハードH、シンナー:オリジンシンナー#210)を用い、塗膜面にゴバン目100個を入れ、セロハンテープで剥がし、剥がれたゴバン目の数から下記の基準で評価する。

○; 剥がれたゴバン目の数が10/100以下

×；剥がれたゴバン目の数が11/100以上

耐薬品性

成形品に1/4楕円法で1%までの歪をかけ、プレーキフルードおよびジオクチルフタレートを塗布し、48時間後の成形品表面状態を観察し、下記基準で評価する。

○；クラックの発生なし

×；クラックの発生有、または破断する。

難燃性

肉厚0.8mmのULレバーを成形し、UL規格燃焼試験法に基づいてVテストを実施する。

ガス発生量

シリンダー設定温度260℃の射出成形機のノズルから出てくる溶融樹脂から発生するガス量を目視観察し、以*

*下の基準で評価した。

○；ガス発生量が少ない

×；ガス発生量が多い

【0038】本実施例で用いる(A)～(E)成分は、以下のものである。

(A)成分(重合体A-1～A-5)の製造

表1に示すゴム質重合体、単量体を用いて、乳化重合で重合体A-1～A-5を製造した。各重合反応は、単量体の重合体への転化率はほぼ100%になるまで行なった。

【0039】

【表1】

| 重合体種 | ゴ ム 質 重 合 体 | | 単 量 体 | | | |
|------|----------------------------|-------------|-------|---------|------------|---------|
| | 種 類 | 部 | スチレン | アクリロニリル | メチルメタクリレート | メタクリル 酸 |
| A-1 | ポリブタジエンラテックス (平均粒3000Å) | 50 (固形分) | 36 | 14 | — | — |
| A-2 | ポリブタジエンラテックス (平均粒3000Å) | 50 (固形分) | 29 | 11 | — | 10 |
| A-3 | ポリブタジエンラテックス (平均粒3000Å) | 50 (固形分) | 30 | — | 20 | — |
| A-4 | — | — | 73 | 27 | — | — |
| A-5 | — | — | 60 | — | 40 | — |

【0040】(B)成分

重合体B-1；鐘紡社製ポリアミド6 MC100LYを用いた。

重合体B-2；鐘紡社製ポリブチレンテレフタレート PBT-120を用いた。

重合体B-3；ポリプラスチック社製ポリブチレンテレフタレートXD-898を用いた。

【0041】(C)成分

C-1

グレートレークス社製臭素化ポリフェニレンエーテルP O64Pを用いた。

C-2

日産フェロー社製臭素化ポリスチレンパイロチェックP B68Bを用いた。

C-3

デカプロモジフェニルエーテルを用いた。

C-4

赤リンを用いた。

【0042】(D)成分

D-1

東邦レーヨン社製炭素繊維HTA-C6-NRSを用いた。

D-2

東邦レーヨン社製炭素繊維HTA-C6-SRSを用いた。

D-3

ガラス繊維 直径13μm、カット長3.0mmのチョップトストランドを用いた。

【0043】E成分（その他の成分）

E-1；相溶化剤として日本油脂社製のモディバーA4200を用いた。

E-2；ビスフェノールA系のポリカーボネートを用いた。

【0044】実施例1～10；比較例1～8；

上記の各種重合体、無機充填剤、難燃剤、難燃助剤および相溶化剤を、表2または表3に示す配合割合で混練し、さらに難燃助剤として三酸化アンチモンを5.0 P
HR配合して組成物を得た。組成物の製造に際しては二
軸押し出し機を用い、2段階または3段階に分けて各種
成分を添加した。表2および表3中1段階成分は、押出
機のメインホッパーから投入した成分であり、2段階成

分および3段階成分は押出機途中からサイドフィダーを使用して添加した。また三酸化アンチモンは全て1段階に配合した。得られたペレット状の難燃樹脂組成物を、除湿乾燥機を用いて十分に乾燥し、射出成形機にて試験片を作製し、破壊強度、成形性、塗装性、耐薬品性および難燃性を評価した。また射出成形時のガス発生量を評価した。なお、(D)成分である無機充填剤を用いていない実施例9、10については破壊強度をA法によって測定し、無機充填剤を用いた実施例1～8および比較例1～8についてはB法で測定した。評価結果を表2および表3に示した。

【0045】

【表2】

| | 配 合 割 合 | | | | | | | | | | 解 価 結 果 | | | | | | | | |
|----|--------------|------|--------------|------|--------------|-----|--------------|------|--------------|------|--------------|------|--------------|-----|----------------|--------------|-------|---------|------------|
| | (A) 成 分 | | | | | | (B) 成 分 | | (C) 成 分 | | (D) 成 分 | | (E) 成 分 | | 硬 度 (kg·mm) | 成 形 性 (%) | 結 晶 性 | 耐 腐 蝕 性 | 加 工 性 量 |
| | 種 類 | 量 | 種 類 | 量 | 種 類 | 量 | 種 類 | 量 | 種 類 | 量 | 種 類 | 量 | 種 類 | 量 | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 1 | A-1 (1段目) | 15.0 | A-4 (1段目) | 8.0 | A-2 (1段目) | 5.0 | B-1 (1段目) | 40.0 | C-1 (1段目) | 20.0 | D-1 (2段目) | 12.0 | — | — | 40 | 140 | ○ | V-0 | ○ |
| 2 | A-1 (2段目) | 20.0 | A-4 (2段目) | 3.0 | — | — | B-2 (1段目) | 40.0 | C-1 (2段目) | 20.0 | D-2 (2段目) | 12.0 | E-1 (1段目) | 5.0 | 30 | 120 | ○ | V-0 | ○ |
| 3 | A-1 (2段目) | 20.0 | A-4 (2段目) | 3.0 | — | — | B-3 (1段目) | 40.0 | C-1 (2段目) | 20.0 | D-2 (2段目) | 12.0 | E-1 (1段目) | 5.0 | 36 | 120 | ○ | V-0 | ○ |
| 4 | A-2 (2段目) | 20.0 | A-5 (2段目) | 3.0 | — | — | B-3 (1段目) | 40.0 | C-1 (2段目) | 20.0 | D-2 (2段目) | 12.0 | E-1 (1段目) | 5.0 | 32 | 125 | ○ | V-0 | ○ |
| 5 | A-1 (1段目) | 15.0 | A-4 (1段目) | 8.0 | A-2 (1段目) | 5.0 | B-1 (1段目) | 40.0 | C-1 (1段目) | 20.0 | D-3 (2段目) | 12.0 | — | — | 46 | 160 | ○ | V-0 | ○ |
| 6 | A-1 (1段目) | 17.2 | A-4 (1段目) | 9.1 | A-2 (1段目) | 5.8 | B-1 (1段目) | 45.9 | C-1 (1段目) | 10.0 | D-2 (2段目) | 12.0 | — | — | 62 | 195 | ○ | V-2 | ○ |
| 7 | A-1 (2段目) | 12.5 | A-4 (2段目) | 1.9 | — | — | B-3 (1段目) | 20.6 | C-1 (2段目) | 20.0 | D-3 (2段目) | 40.0 | E-1 (1段目) | 5.0 | 29 | 78 | ○ | V-0 | ○ |
| 8 | A-1 (2段目) | 20 | A-4 (1段目) | 14.7 | — | — | B-3 (1段目) | 28.3 | C-1 (2段目) | 20.0 | D-2 (2段目) | 12.0 | E-1 (1段目) | 5.0 | 34 | 115 | ○ | V-0 | ○ |
| 9 | A-1 (2段目) | 30.1 | — | — | — | — | B-2 (1段目) | 42.9 | C-1 (2段目) | 20.0 | — | — | E-1 (1段目) | 7.0 | 130 | 240 | ○ | V-0 | ○ |
| 10 | A-1 (1段目) | 30.1 | — | — | — | — | B-2 (1段目) | 42.9 | C-1 (1段目) | 20.0 | — | — | E-2 (1段目) | 7.0 | 170 | 250 | ○ | V-0 | ○ |

【表3】

| | 配 合 | | | | | | | | | | 割 | | | | 合 | | | | 評 価 | | | | 結 果 | | | |
|-----|---------|--------------|------|--------------|------|---|--------------|------|--------------|------|--------------|------|--------------|-----|-----------------|-------------|-----|------|------|----------|--|--|-----|--|--|--|
| | (A) 成 分 | | | | | | (B) 成 分 | | (C) 成 分 | | (D) 成 分 | | (E) 成 分 | | 破壊強度 (kg-mm) | 成形性 (cm) | 塗装性 | 耐薬品性 | 耐薬品性 | 加硫性 量 | | | | | | |
| | 種類 | 量 | 種類 | 量 | 種類 | 量 | 種類 | 量 | 種類 | 量 | 種類 | 量 | 種類 | 量 | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 比 較 | 1 | A-1 (2割目) | 1.0 | — | — | — | B-2 (1割目) | 62.0 | C-1 (2割目) | 20.0 | D-2 (3割目) | 12.0 | E-1 (1割目) | 5.0 | 28 | 105 | × | ○ | V-0 | ○ | | | | | | |
| | 2 | A-1 (2割目) | 20.0 | A-4 (2割目) | 38.0 | — | B-2 (1割目) | 5.0 | C-1 (2割目) | 20.0 | D-2 (3割目) | 12.0 | E-1 (1割目) | 5.0 | 15 | 108 | ○ | × | V-0 | ○ | | | | | | |
| | 3 | A-1 (2割目) | 10 | — | — | — | B-2 (1割目) | 10.0 | C-1 (2割目) | 5.0 | D-2 (3割目) | 70 | E-1 (1割目) | 5.0 | 5 | 32 | × | ○ | V-0 | × | | | | | | |
| | 4 | A-1 (2割目) | 20 | A-4 (2割目) | 10 | — | B-2 (1割目) | 52.0 | C-1 (2割目) | 1.0 | D-2 (3割目) | 12.0 | E-1 (1割目) | 5.0 | 30 | 110 | ○ | ○ | 焼えた | ○ | | | | | | |
| 例 | 5 | A-1 (2割目) | 15.7 | — | — | — | B-2 (1割目) | 27.3 | C-1 (2割目) | 40.0 | D-2 (3割目) | 12.0 | E-1 (1割目) | 5.0 | 18 | 106 | × | × | V-0 | × | | | | | | |
| | 6 | A-1 (2割目) | 20.0 | A-4 (2割目) | 3.0 | — | B-2 (1割目) | 40.0 | C-2 (2割目) | 20.0 | D-2 (3割目) | 12.0 | E-1 (1割目) | 5.0 | 22 | 75 | ○ | ○ | V-0 | ○ | | | | | | |
| | 7 | A-1 (2割目) | 20.0 | A-4 (2割目) | 3.0 | — | B-2 (1割目) | 40.0 | C-3 (2割目) | 20.0 | D-2 (3割目) | 12.0 | E-1 (1割目) | 5.0 | 20 | 135 | ○ | ○ | V-0 | × | | | | | | |
| | 8 | A-1 (2割目) | 20.0 | A-4 (2割目) | 3.0 | — | B-2 (1割目) | 40.0 | C-4 (2割目) | 20.0 | D-2 (3割目) | 12.0 | E-1 (1割目) | 5.0 | 16 | 82 | ○ | ○ | V-0 | × | | | | | | |

【0046】表2および表3の実施例1～10と比較例1～8の対比から明らかなように、本発明の組成物（実施例1～10）は、いずれも材料の破壊強度、成形性、塗装性、耐薬品性および難燃性に優れ、しかも成形時のガス発生量が少ない。これに対して、比較例1の組成物は、本発明の（A）成分の使用量が本発明の範囲よりも少ないものであり、塗装性が劣っている。比較例2の組成物は、本発明の（B）成分の使用量が本発明の範囲より

りも少ないものであり、破壊強度および耐薬品性が劣っている。比較例3の組成物は、本発明の（D）成分の使用量が本発明の範囲よりも多いものであり、破壊強度と塗装性が劣り、ガス発生量が多い。比較例4の組成物は、本発明の（C）成分の使用量が本発明の範囲よりも少ないものであり、可燃性である。比較例5の組成物は、本発明の（C）成分の使用量が本発明の範囲よりも多いものであり、破壊強度、塗装性および耐薬品性が劣

17

り、ガス発生量が多い。比較例6、7および8の組成物は、本発明の範囲以外の難燃剤を用いた例であり、臭素化ポリスチレンを用いた比較例6では破壊強度および成形性が劣る。デカブロモジフェニルエーテルを用いた比較例7では、破壊強度が劣り、ガス発生量が多い。また、赤リンを用いた比較例8では、破壊強度および成形性が劣り、ガス発生量が多い。

【0047】

18

【発明の効果】本発明の難燃樹脂組成物は、破壊強度、成形性、塗装性、耐薬品性および難燃性に優れており、射出成形時のガス発生量が少ない。また、本発明の難燃樹脂組成物は、特に無機充填材配合品において優れた破壊強度を有する。したがって、本発明の組成物は、家電関連機器、OA関連機器の各種部品、ハウジングなどの用途に有用である。

フロントページの続き

| (51)Int. Cl. ⁵ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|------|----------|-----|--------|
| C 0 8 L 55/02 | LMF | 7142-4 J | | |
| 67/02 | LNZ | 8933-4 J | | |
| 71/12 | LQP | 9167-4 J | | |
| 77/00 | LQS | 9286-4 J | | |
| | LQV | 9286-4 J | | |

(72)発明者 古山 建樹
 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合
 成ゴム株式会社内